

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

JPA 11-293022

(11) Publication number: **11293022 A**

(43) Date of publication of application: **28.10.99**

(51) Int. Cl. **C08J 9/12**  
**B29C 44/00**  
**B29D 30/00**  
**B60C 1/00**  
**B60C 11/00**  
**// B29K 21:00**  
**B29K105:04**  
**B29K105:24**  
**B29L 30:00**  
**C08L 21:00**

(21) Application number: **10099561**

(22) Date of filing: **10.04.98**

(71) Applicant: **YOKOHAMA RUBBER CO  
LTD:THE**

(72) Inventor: **SOEDA YOSHIHIRO  
HARA YUICHI  
WATANABE JIRO  
KAWAMO TETSUJI**

(54) **VULCANIZED RUBBER FOAMED BODY AND  
TIRE USING SAME**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a foamed body in which pores and air bubbles having an ultra fine structure are uniformly dispersed by making an unvulcanized rubber contact a super critical or subcritical liquid during a kneading and/or a vulcanizing process for the liquid to penetrate and dissolve therein and then by stopping such contact.

**SOLUTION:** A supercritical or subcritical liquid is made to contact an unvulcanized rubber only in an extruding

machine used for kneading the unvulcanized rubber or only in a vulcanizing machine or both in the extruding machine and the vulcanizing machine and to penetrate and dissolve in the rubber. The super critical or subcritical liquid to be used includes liquids having a supercritical or subcritical temperature not more than a vulcanizing temperature such as carbon dioxide, ethane, ethylene or the like, among which carbon dioxide is most preferable. A foamed rubber item having a foaming ratio of 1-400% is thus obtained. The unvulcanized rubber includes SBR, BR, NR and the like.

**COPYRIGHT:** (C)1999,JPO

**BEST AVAILABLE COPY**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-293022

(43) 公開日 平成11年(1999)10月26日

(51) IntCl.<sup>8</sup>  
C 0 8 J 9/12  
B 2 9 C 44/00  
B 2 9 D 30/00  
B 6 0 C 1/00  
11/00

識別記号  
CEQ

F I  
C 0 8 J 9/12  
B 2 9 D 30/00  
B 6 0 C 1/00  
11/00  
B 2 9 C 67/22

CEQ

A

D

審査請求 未請求 請求項の数14 OL (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-99561

(22) 出願日 平成10年(1998)4月10日

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 添田 善弘

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株  
式会社平塚製造所内

(72) 発明者 原 祐一

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株  
式会社平塚製造所内

(72) 発明者 渡邊 次郎

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株  
式会社平塚製造所内

(74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加硫ゴム発泡体およびそれを用いたタイヤ

(57) 【要約】

【課題】 超微細構造の気孔および気泡が均一に分散さ  
れた加硫ゴム発泡体を得る。

【解決手段】 未加硫ゴムの混練または／および加硫中  
に、超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透  
溶解させ、その後該状態から逸脱させて加硫したゴム発  
泡体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 未加硫ゴムを超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させ、次いで前記状態から逸脱させた後に加硫したゴム発泡体。

【請求項2】 未加硫ゴムを、加硫中に超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させて加硫したゴム発泡体。

【請求項3】 未加硫ゴムを超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させ、かつ、引き続いて前記状態を維持したまま加硫したゴム発泡体。

【請求項4】 押出機中で未加硫ゴムを超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させ、次いで前記状態から逸脱させた後に加硫機で加硫したゴム発泡体。

【請求項5】 押出機で未加硫ゴムを加硫機中に注入し、これを加硫機中で超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させて加硫したゴム発泡体。

【請求項6】 押出機中で未加硫ゴムを超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させ、かつ、引き続いて加硫機中でも前記状態を維持したまま加硫した

【請求項7】 発泡率が1~400%である前記1~6のいずれか1項に記載のゴム発泡体。

【請求項8】 前記未加硫ゴムが、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、天然ゴム(NR)、ニトリルブタジエンゴム(NBR)、クロロプレンゴム(CR)、イソプレンゴム(IR)、イソブチレン-イソプレン共重合体ゴム(IIR)、エチレン-プロピレン-ジエン系三元共重合体ゴム(EPDM)、エチレン-プロピレン共重合体ゴム(EPM)、フッ素ゴム、シリコンゴム、ウレタンゴムおよびアクリルゴムの少なくとも1種以上である請求項1~6のいずれか1項に記載のゴム発泡体。

【請求項9】 前記超臨界流体もしくは亜臨界流体が、ゴムの加硫温度以下の超臨界温度もしくは亜臨界温度を有する流体である、請求項1~6のいずれか1項に記載のゴム発泡体。

【請求項10】 前記超臨界流体もしくは亜臨界流体が二酸化炭素である請求項9項に記載のゴム発泡体。

【請求項11】 前記請求項1~10のいずれか1項に記載のゴム発泡体を少なくとも一以上の部材に用いたタイヤ。

【請求項12】 生タイヤを、加硫中に超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させる金型で、または、加硫機中の超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させる金型で加硫成形し、少なくともタイヤ表皮層ゴムを発泡させたタイヤ。

【請求項13】 前記請求項1~10のいずれか1項に記載のゴム発泡体を少なくとも一以上の部材に用いたタイヤにおいて、該ゴム発泡体を未加硫もしくは加硫済の

他の部材と貼り合わせた後に一体化したタイヤ。

【請求項14】 前記請求項1~10のいずれか1項に記載のゴム発泡体を少なくとも一以上の部材に用いたタイヤにおいて、該ゴム発泡体を未加硫もしくは加硫済の他の部材と貼り合わせた後に、超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させる金型内で一体化したタイヤ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

10 【発明の属する技術分野】本発明は、ゴム発泡体、更に詳しくは、単位容積当たり多数の非常に小さい気孔または気泡を均一に有する超微細構造のゴム発泡体およびそれをを用いたタイヤに関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、発泡体を得る方法として、加圧下で均一濃度のガスによって発泡加工すべきプラスチック材料を予備飽和し、しかる後断熱膨張させる技術(米国特許第3,796,779号明細書)や、超臨界流体をポリマープラスチック材料に連続的に導入して、発泡させる技術(特許第02625576号公報:米国特許第4,473665号明細書)等が知られ、また、ゴム発泡体として、発泡率が1~100%のもの(特開昭61-77081号公報等)も公知である。しかしながら、超微細構造の気孔および気泡が均一分布した加硫ゴム発泡体となすことにより、強度を低下させずに比重を低下させ、かつ、その微細構造に起因して、断熱性、吸音性、遮音性等にも優れたゴム発泡体を得ることは、未だ知られていない。

## 【0003】

30 【発明が解決しようとする課題】よって、本発明では、未加硫ゴムの混練工程または/および加硫工程中に、超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させた後、該状態を解放することによって、超微細構造の気孔および気泡が均一に分散された加硫ゴム発泡体を得ることを目的とする。また、本発明では、該加硫ゴム発泡体が超微孔質の構造であるため、強度を低下させずに比重を大巾に低下させることができ、かつ、断熱性、吸音性、遮音性等の特性を有していることを利用して、これを使用したタイヤを得ることを目的とする。

## 【0004】

40 【課題を解決するための手段】本発明によれば、未加硫ゴムを超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させ、次いで前記状態から逸脱させた後に加硫したゴム発泡体が提供される。

【0005】また、本発明によれば、未加硫ゴムを、加硫中に超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させて加硫したゴム発泡体が提供される。

【0006】また、本発明によれば、未加硫ゴムを超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させ、かつ、引き続いて前記状態を維持したまま加硫した

ゴム発泡体が提供される。

【0007】また、本発明によれば、押出機中で未加硫ゴムを超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させ、次いで前記状態から逸脱させた後に加硫機で加硫したゴム発泡体が提供される。

【0008】また、本発明によれば、押出機で未加硫ゴムを加硫機中に注入し、これを加硫機中で超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させて加硫したゴム発泡体が提供される。

【0009】また、本発明によれば、押出機中で未加硫ゴムを超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させ、かつ引き続いて加硫機中でも前記状態を維持したまま加硫したゴム発泡体が提供される。

【0010】また、本発明によれば、発泡率が1~400%である前記ゴム発泡体、並びに、未加硫ゴムが、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ブタジエンゴム(BR)、天然ゴム(NR)、ニトリルブタジエンゴム(NBR)、クロロブレンゴム(CR)、イソブレンゴム(IR)、イソブチレン-イソブレン共重合体ゴム(IIR)、エチレン-プロピレン-ジエン系三元共重合体ゴム(EPDM)、エチレン-プロピレン共重合体ゴム(EPM)、フッ素ゴム、シリコンゴム、ウレタンゴムおよびアクリルゴムの少なくとも1種以上である前記ゴム発泡体が提供される。

【0011】また、本発明によれば、超臨界流体もしくは亜臨界流体が、ゴムの加硫温度以下の超臨界温度もしくは亜臨界温度を有する流体、好ましくは二酸化炭素である前記ゴム発泡体が提供される。

【0012】また、本発明によれば、前記ゴム発泡体を少なくとも一以上の部材に用いたタイヤが提供される。

【0013】また、本発明によれば、生タイヤを、加硫中に超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させる金型で、または、加硫機中の超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させる金型で加硫成形し、少なくともタイヤ表皮層ゴムを発泡させたタイヤが提供される。

【0014】また、本発明によれば、前記ゴム発泡体を少なくとも一以上の部材に用いたタイヤにおいて、該ゴム発泡体を未加硫もしくは加硫済の他の部材と貼り合わせた後に一体化したタイヤが提供される。

【0015】また、本発明によれば、前記ゴム発泡体を少なくとも一以上の部材に用いたタイヤにおいて、該ゴム発泡体を未加硫もしくは加硫済の他の部材と貼り合わせた後に、超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させる金型内で一体化したタイヤが提供される。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明による加硫ゴム発泡体は、未加硫ゴムの混練操作または／および加硫操作中に、これを超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透

溶解させ、次いで前記状態を解放する(一般には、大気状態に戻す)ときには、ゴム中に浸透溶解していた超臨界流体もしくは亜臨界流体が液体から気体に変化して、一部がゴム中から逸脱して超微細な気孔を残し、また、大部分はゴム中に超微細な気泡となって残留することによって、超微細構造のゴム発泡体が得られるという原理を応用、利用したものである。しかるに、かかる方法によって得られた加硫ゴム発泡体は、その超微細構造の気孔および気泡が均一分布したゴム発泡体となるため、その強度を低下させずに比重のみを低下させることができるので、これをタイヤのゴム材に使用するときには、構造強度を低下せずに軽量化が図れるというメリットを有し、また、該微細構造に起因する断熱性、吸音性、遮音性および絶縁性等を利用した種々の用途部材にも利用可能である。これらの利用に供する加硫ゴム発泡体としては、そのゴム発泡率が1~400%であるものが使用される。

【0017】そこで、本発明の加硫ゴム発泡体には、その一態様として、未加硫ゴムの混練操作中に、超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させ、次いで加硫前に一端前記状態から逸脱させた後に通常の加硫条件下で加硫操作する方法によって得られるものがあり、また、その他の態様として、未加硫ゴムの混練操作を通常の条件下で行い、その後の加硫操作中に超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させ、次いで加硫後に前記状態が逸脱させる方法によって得られるものがあり、更に、その他の態様として、未加硫ゴムの混練操作および次工程の加硫操作中に、超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させ、その加硫後に前記状態から逸脱させる方法によって得られるものがある。

【0018】本発明の加硫ゴム発泡体は、具体的には、前記未加硫ゴムの混練に使用する押出機内でのみ、この未加硫ゴムに超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させる工程を経るようにすることによって、また、加硫機内でのみ、混練未加硫ゴムに超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させることによって、あるいはまた、前記押出機および加硫機の両機内で、超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させることによって、所望の加硫ゴム発泡体を得ることができる。

【0019】超臨界流体とは、気体と液体が共存できる限界の温度、圧力(臨界点)を超えた状態にあり、通常の気体、液体とは異なる性質を示す特有な流体である。一例として、二酸化炭素の状態図を用いて、該流体の超臨界域および亜臨界域を示すと第1図のとおりである。本発明で用いる超臨界流体もしくは亜臨界流体としては、ゴムの加硫温度以下の超臨界温度もしくは亜臨界温度を有する所定の流体(例えば、二酸化炭素、エタン、エチレン等の超臨界もしくは亜臨界流体等)が使用され

10

20

30

40

50

る。二酸化炭素は、31℃を超える温度および7.38 MPa を超える圧力で超臨界状態となるので、本発明の超臨界流体もしくは亜臨界流体として好ましく用いられる。

【0020】本発明の加硫ゴム発泡体に用いられるゴムとしては、スチレンブタジエンゴム (SBR)、ブタジエンゴム (BR)、天然ゴム (NR)、ニトリルブタジエンゴム (NBR)、クロロブレンゴム (CR)、イソブレンゴム (IR)、イソブチレン-イソブレン共重合体ゴム (IIR)、エチレン-プロピレン-ジエン系三元共重合体ゴム (EPDM)、エチレン-プロピレン共重合体ゴム (EPM)、フッ素ゴム、シリコンゴム、ウレタンゴムおよびアクリルゴムの一種あるいはこれらのゴム混合物が使用される。

【0021】また、前記ゴム成分中に通常配合される加硫剤としては、一般的なゴム加硫剤 (架橋剤) を用いることができる。具体的には、イオウ系加硫剤としては粉末イオウ、沈降性イオウ、高分散性イオウ、表面処理イオウ、不溶性イオウ、ジモルフオリンジサルファイド、アルキルフェノールジサルファイド等を例示でき、例えば、0.5~4phr [ゴム成分 (ポリマー) 100重量部あたりの重量部] 程度用いることができる。また、有機過酸化物系の加硫剤としては、ベンゾイルパーオキシaid、*t*-ブチルヒドロパーオキシaid、2,4-ビクロロベンゾイルパーオキシaid、2,5-ジメチル-2,5-ジ (*t*-ブチルパーオキシ) ヘキサン、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジ (パーオキシシルベンゾエート) 等が例示され、例えば、1~20phr 程度用いることができる。更に、フェノール樹脂系の加硫剤としては、アルキルフェノール樹脂の臭素化物や、塩化スズ、クロロブレン等のハロゲンドナーとアルキルフェノール樹脂とを含有する混合架橋系等が例示でき、例えば、1~20phr 程度用いることができる。その他として、亜鉛華 (5phr 程度)、酸化マグネシウム (4phr 程度)、リサーチ (10~20phr 程度)、*p*-キノンジオキシム、*p*-ジベンゾイルキノンジオキシム、テトラクロロ-*p*-ベンゾキノン、ポリ-*p*-ジニトロソベンゼン (2~10phr 程度)、メチレンジアニリン (0.2~10phr 程度) が例示できる。また、前記加硫剤には必要に応じて、加硫促進剤を添加してもよい。加硫促進剤としては、アルデヒド・アンモニア系、グアニジン系、チアゾール系、スルフェンアミド系、チウラ

ム系、ジチオ酸塩系、チオウレア系等の一般的な加硫促進剤を、例えば、0.5~2phr 程度用いることができる。

【0022】また、本発明で用いる未加硫ゴムには、通常ゴム組成物に配合される補強剤としてのカーボンブラックおよび/またはシリカを配合する。更に、通常の各種オイル、老化防止剤、充填剤、可塑化剤、軟化剤、その他ゴム用に一般的に配合されている各種配合剤を適宜配合することができる。これら添加剤の配合量も、本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。

【0023】本発明の前記種々の方法で得られる加硫ゴム発泡体は、これをタイヤゴム部材の一以上に用いて、当該分野で公知の手法により、軽量でかつ他の物性の点では遜色のないタイヤを得ることができる。また、本発明では、予め成形したグリーンタイヤ (生タイヤ) を金型内で超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させ、これを加硫成形すると共に、少なくともタイヤ表皮層ゴムを発泡させてなるタイヤを得ることもできる。更に、本発明では、加硫済ゴム発泡体を未加硫もしくは加硫済の他の部材と貼り合わせた後に、一体化 (この一体化は、幾何的嵌合、接着処理、加硫接着等のいずれの手法を用いてもよい) してタイヤを得ることができ、また、前記一体化したタイヤを金型内で超臨界状態もしくは亜臨界状態の流体と接触、浸透溶解させ、発泡、加硫させてタイヤを得ることもできる。

【0024】

【実施例】以下、実施例に従って本発明を説明するが、本発明を以下の実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

【0025】実施例1~6および比較例1, 2

所定の工程、装置内で、未加硫ゴムを二酸化炭素の超臨界流体に接触、浸透溶解させ、その後超臨界状態を逸脱させて得た加硫ゴム発泡体から、所定のサンプル片を作製し、その発泡状態について走査型顕微鏡 (×100倍~×10,000倍) にて観察した。試験サンプルに均一な超微細発泡構造が認められたものを○、認められないものを×として評価した。その結果を以下の表1に示す。

【0026】

【表1】

表I

		比較例 1	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 2	実施例 4	実施例 5	実施例 6
未加硫ゴム		常態	超臨界		超臨界	-	-	-	-
加硫		常態		超臨界	超臨界	-	-	-	-
押出機		-	-	-	-	常態	超臨界		超臨界
加硫機		-	-	-	-	常態		超臨界	超臨界
発泡		×	○	○	○	×	○	○	○

## 【0027】実施例7～11

種々の態様のタイヤを作製し、これを所定の工程、装置内で二酸化炭素の超臨界流体に接触、浸透溶解させ、その後超臨界状態を逸脱させて得たタイヤから、所定のサンプル片を切り出し、その発泡状態について走査型顕微鏡（×100倍～×10,000倍）にて観察した。試

験サンプルに均一な超微細発泡構造が認められたものを○、認められないものを×として評価した。その結果を表IIに示す。

## 【0028】

## 【表2】

表II

	超臨界時の状態	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11
発泡加硫部材を積層させたタイヤ	未架橋	実施例1, 4				
同上	架橋		実施例1～6			
生タイヤ	未架橋			実施例1～6		
架橋タイヤ	架橋				実施例1～6	
未架橋、部分架橋部位を含むタイヤ	未架橋・部分架橋					実施例1～6
発泡		○	○	○	○	○

## 【0029】

【発明の効果】本発明の加硫ゴム発泡体、およびタイヤには、超臨界流体の発泡による均一に分散した超微細発泡構造が認められ、その構造も極めて緻密であって、その圧縮強度も強く、かつ軽量化も満足すべきものであ

30 る。

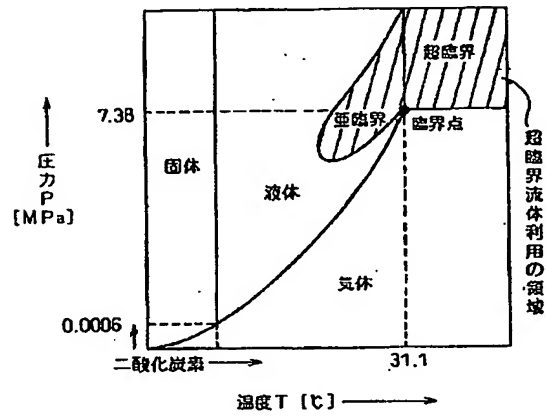
## 【図面の簡単な説明】

【図1】二酸化炭素の超臨界域および亜臨界域を示す状態図である。

【図1】

図1

二酸化炭素の状態図



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

// B 2 9 K 21:00

105:04

105:24

B 2 9 L 30:00

C 0 8 L 21:00

(72) 発明者 川面 哲司

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株  
式会社平塚製造所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**